

MANUFACTURE OF MOLDED OBJECT WITH COVERING LAYER

Patent Number: JP4135716
Publication date: 1992-05-11
Inventor(s): ITO FUMISAKU
Applicant(s): UBE IND LTD
Requested Patent: ☐ JP4135716
Application Number: JP19900257040 19900928
Priority Number(s):
IPC Classification: B29C45/14; B29C45/16; B32B7/12; B32B27/08; B32B27/30; B32B27/32
EC Classification:
Equivalents: JP2725216B2

Abstract

PURPOSE:To obtain a laminate with strong adhesive force at low temperature by using vinylchloride resin and ABS resin as surface layer materials and by using modified amorphous propylene copolymer as an adhesive layer material.

CONSTITUTION:An adhesive layer 2 is formed of an adhesive containing copolymers of modified amorphous propylene as a main component. The covering layer 3 made of vinylchloride resin or ABS resin is laminated on the surface of the formed object 4 made of polypropylene by strong adhesive strength by using the adhesive layer 2. The perform 3' for covering provided with the adhesive layer 2 is arranged in a mold along the inner surface of the stationary mold 5 for injection molding, and the movable mold 6 corresponding to the stationary mold is brought into close contact with the stationary mold, thereby closing the molds. Molten polypropylene is injected into the mold, and simultaneously with injection molding, the covering layer 3 formed of the perform is laminated on the surface of an injection molded object through the adhesive layer 2, whereby the molded object 1 with the covering layer is molded.

Data supplied from the **esp@cenet** database - I2

[TOP](#)

⑫ 公開特許公報(A) 平4-135716

⑤Int. Cl.⁵ 識別記号 庁内整理番号 ⑬公開 平成4年(1992)5月11日

B 29 C	45/14		2111-4F
	45/16		2111-4F
B 32 B	7/12		6639-4F
	27/08	1 0 1	7258-4F
	27/30		8115-4F
	27/32	C	8115-4F
// B 29 K	23:00		
	27:06		
	55:02		
B 29 L	9:00		4F

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

⑭発明の名称 被覆層付成形体の製造法

⑯特 願 平2-257040

⑰出 願 平2(1990)9月28日

⑱発 明 者 伊 藤 文 策 東京都港区赤坂1丁目12番32号 宇部興産株式会社東京本社内

⑲出 願 人 宇部興産株式会社 山口県宇部市西本町1丁目12番32号

明 細 書

1. 発明の名称

被覆層付成形体の製造法

2. 特許請求の範囲

変性非晶質プロピレン共重合体を主成分とする接着剤層を設けた塩化ビニル系樹脂またはABS系樹脂製の被覆用の予備成形体を、熔融状態で供給されるポリプロピレンと前記接着剤層との接触の可能なように、射出成形用金型の固定金型内の内面に沿って配置し、この固定金型に対応する移動金型を固定金型に密着して金型を閉じ、その金型の内部へ熔融状態のポリプロピレンを射出して、射出成形すると同時に、前記予備成形体から形成される被覆層をその射出成形体の表面に、前記接着剤層を介して積層することを特徴とする被覆層付成形体の製造法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、塩化ビニル系樹脂またはABS系樹脂からなる被覆層が、ポリプロピレン製の成形体

の表面に特殊な接着剤層を介して、積層されている被覆層付成形体を製造する方法に係るものである。

(従来技術及び課題)

ポリプロピレン製の成形体は、優れた機械的強度耐薬品性を有していて各種の分野で利用されているが、その成形体の表面に印刷したり、塗装したりすることが非常に困難であり、成形体の表面に種々の図形、模様を現出することができず、装飾的な用途に利用することができなかったのである。

そこで、ポリプロピレン製の成形体の表面に、印刷性、塗装性、意匠性などに優れた塩化ビニル系樹脂またはABS系樹脂製の被覆層を積層することが提案された。

しかしながら、ポリプロピレンと塩化ビニル系樹脂またはABS系樹脂とは、直接積層しても接合せず、両者を強力に接着することができる接着剤も見出されていなかったため、ポリプロピレン製の成形体の表面に強力に接合された塩化ビニル

系樹脂またはABS系樹脂からなる被覆層を形成することは、ほとんど不可能であった。

この点を改良するものとして、特開昭56-109760号が開示されている。これは接着剤層に塩化ビニル-エチレン-酢酸ビニル共重合体等を使用するものであるが、接着強度が充分ではなく、熔融状態のポリプロピレンの温度を高くする必要がある等の欠点がある。

(課題を解決するための手段)

本発明者らは、ポリプロピレン製の成形体の表面に、塩化ビニル系樹脂またはABS系樹脂製の被覆層が、強力に接合されている被覆層付成形体を得ることを目的として、鋭意研究した結果、この発明において使用する特殊な接着剤によって前述の目的を達成することができることを見出し、この発明を完成した。

すなわち、変性非晶質プロピレン共重合体を主成分とする接着剤層を設けた塩化ビニル系樹脂またはABS系樹脂製の被覆用の予備成形体を、熔融状態で供給されるポリプロピレンと前記接着剤

層との接触の可能なように、射出成形用金型の固定金型内の内面に沿って配置し、この固定金型に対応する移動金型を固定金型に密着して金型を閉じ、その金型の内部へ、熔融状態のポリプロピレンを射出して、射出成形すると同時に、前記予備成形体から形成される被覆層をその射出成形体の表面に、前記接着剤層を介して積層することを特徴とする被覆層付成形体の製造法である。

本発明の方法によって得られる被覆層付成形体は、ポリプロピレン製の成形体の表面に、前述の接着剤層を介して積層されている被覆層が、強力に接着されており、優れた耐久性を有するものである。

この発明の方法によれば、複雑な曲面を有するポリプロピレン製の成形体の表面を被覆しても、その被覆層にシワ、浮き上り、破れなどが生じず、前述の優れた被覆層付成形体を得られる。

以下、この発明について、図面も参考にして、さらに詳しく説明する。

第1図は、この発明の方法によって得られる被

覆層付成形体の一例を示す断面図であり、第2図は、この発明の方法の一例である射出成形体によって、被覆層付成形体を製造している状況を概略示す断面図である。

この発明において使用する接着剤層2は、変性された非晶質プロピレン共重合体を主成分とする接着剤から形成されているものである。

前記の接着剤には、前述の樹脂のほかに変性非晶質プロピレン共重合体の溶媒に溶解する他の熱可塑性樹脂が、約50重量%以下、特に30重量%以下の割合で含有されていてもよい。

また、本発明では、接着剤層の主成分として使用する本発明における変性非晶質プロピレン共重合体とは、目的生産されたプロピレンと他の α -オレフィン、例えばエチレン、ブテン-1等との非晶質共重合体であり、かつプロピレン成分が71~95モル%、共重合体の数平均分子量が3,500~30,000のものが好ましい。

また、共重合体の変性剤は不飽和カルボン酸、その無水物、金属塩、エステル等からなる不飽和

カルボン酸誘導体成分がグラフトしたものである。具体的には、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、テトラヒドロフタル酸、ビスクロ(2, 2, 1)ヘプト-2-エン-5, 6-ジカルボン酸等の不飽和カルボン酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ビスクロ(2, 2, 1)ヘプト-2-エン-5, 6-ジカルボン酸無水物等の不飽和カルボン酸の無水物、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、マレイン酸ジメチル、マレイン酸モノメチル、フマル酸ジエチル、イタコン酸ジメチル、シトラコン酸ジエチル、テトラヒドロ無水フタル酸ジメチル、ビスクロ(2, 2, 1)ヘプト-2-エン-5, 6-ジカルボン酸ジメチル等の不飽和カルボン酸のエステルが挙げられる。これらの中でもマレイン酸、イタコン酸またはこれらの無水物が好ましいのである。

グラフト量は共重合体100重量部に対して0.01~40重量部である。

また変性物として塩素化、クロルスルホン化物等も同様に使用することができる。

これらの変性は公知の方法が利用することができる。

本発明においては、前述の共重合体を主成分とする接着剤層を使用することによって、ポリプロピレン製成形体4の表面に、塩化ビニル系樹脂またはABS系樹脂製の被覆層3を、強力な接着力で積層することができるのであり、前述の樹脂に類似した他の樹脂を主成分とする接着剤層では、比較例1および比較例2に示すように、ポリプロピレン製の成形体の表面に強力に接着された被覆層を有する被覆層付成形体が得られないのである。

この発明の方法における接着剤層を設けた塩化ビニル系樹脂またはABS系樹脂の被覆用の予備成形体3'は、例えば、前述の樹脂を主成分とする接着剤を、加熱されたトルエン、ヘプタン、ヘキサン、ベンゼン、パークレン等の有機溶媒に溶解した溶液を、塩化ビニル系樹脂またはABS系樹脂のシートまたはフィルムの片面に塗布し接着

剤溶液の薄膜から有機溶媒を蒸発除去して接着剤層を設けたシートまたはフィルムを形成するか、あるいは、前記共重合体を接着剤を主成分とするフィルム状にして塩化ビニル系樹脂またはABS系樹脂のシート(フィルム)の片面に熱的にラミネートして接着剤層を設けたシート(フィルム)を形成し、次いで、その接着剤層を設けたシート(フィルム)を、圧空成形、または真空成形、あるいはその他のシート成形によって予備成形体(ポリプロピレン製の成形体を製造する金型の内層形状に対応した形状のもの)に成形する方法によって、製造することができる。

本発明の方法では、接着剤層2を設けた塩化ビニル系樹脂またはABS系樹脂の被覆用の予備成形体3'は、熔融状態のポリプロピレンを供給し加圧して、ポリプロピレンを成形するための成形用金型5の内面に沿って大略密着させることができるような形状であることが好ましいが、かならずしも、成形体金型5と予備成形体3'とが細部にわたって一致する必要はない。

本発明において、塩化ビニル系樹脂とは、塩化ビニル重合体、塩化ビニル単位を60%以上含有する塩化ビニルと他の単量体との共重合体を、50重量%以上、特に60重量%以上含有する熱可塑性樹脂であり、前述の塩化ビニル重合体または共重合体のほかに、他の合成樹脂、例えば、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ABS系樹脂、MBS樹脂、アクリル系樹脂などの1種または2種以上の混合物が約50重量%より少なく、特に40重量%以下の割合で含有していてもよい。なお、塩化ビニル系樹脂を使用して成形されている予備成形体は、種々の添加剤、例えば、可塑性、充填剤、補強剤、染料、顔料などを適宜含有している塩化ビニル系樹脂から成形されたものであってもよい。

また、本発明において、ABS系樹脂とは、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体を、50重量%以上、特に60重量%以上含有する熱可塑性樹脂であり、前記ABS共重合体のほかに、他の合成樹脂、例えば、ポリ塩化ビニル、

エチレン-酢酸ビニル共重合体、MBS樹脂、アクリル系樹脂などの1種または2種以上の混合物が50重量%より少なく、特に40重量%以下の割合で含有していてもよい。なお、ABS系樹脂を使用して成形される予備成形体は、種々の添加剤が適宜配合されているABS系樹脂から成形されたものであってもよい。

前述の予備成形体の成形に使用される塩化ビニル系樹脂またはABS系樹脂製のシート(フィルム)は、その平均厚さが約0.01~2mm、特に0.1~1mmであるものが好ましく、また、そのシートの表面に、木目などの模様を印刷などして、化粧を施したものであってもよい。

この発明では、前述のシートに設ける接着剤層は、その平均厚さが5~500μ、特に10~300μ程度であることが好ましい。前記接着剤層の厚さは、余りに小さくなり過ぎると、ポリプロピレン製の成形体の表面に強力に接着した被覆層を積層することができなくなるので好ましくない。

この発明において、本発明におけるポリプロピレンとは、プロピレン、エチレン、ブテン-1等の単量体の重合体、結晶性の共重合体およびこれらの混合物、変性物等である。具体的には、ポリプロピレン、ポリエチレン、プロピレン/エチレンブロック、ランダム共重合体等である。ポリプロピレンには、従来公知の添加剤、充填剤などが配合されていてよい。

本発明の方法においては、前述の接着剤層2を設けた塩化ビニル系樹脂ABS系樹脂製の予備成形体3'を、熔融状態で供給されるポリプロピレンと前記接着剤層との接触の可能なように、成形用金型5の内面に沿って配置しておき、

その金型内へ、熔融状態のポリプロピレンを供給して加圧して、ポリプロピレンの成形と同時に、前記予備成形体から形成される被覆層3を接着剤層によって成形体の表面に積層して、被覆層付成形体を製造するのである。

本発明の方法では、金型内へ熔融状態のポリプロピレンを供給し加圧して、ポリプロピレン製の

成形体を形成することができる、射出成形方法が最適である。

この発明の方法としては、例えば、前述の接着剤層2を設けた被覆用の予備成形体3'を、射出成形用の固定金型5内の内面に沿って金型内に配置し、この固定金型に対応する移動金型6を固定金型に密着して金型を閉じ、その金型の内部へ、約180～320℃に加熱された熔融状態のポリプロピレンを射出して、射出成形すると同時に、前記予備成形体から形成される被覆層3をその射出成形体の表面に、前記接着剤層2を介して積層して、被覆層付成形体1を成形する方法を挙げることができる。

この発明の方法において、前記のように加熱されたポリプロピレンを射出することによって、前記のように配置された予備成形体とポリプロピレンの射出成形体とが強固に接着した被覆層付成形体を得ることができる。

この発明の方法によれば、ポリプロピレン製の成形体の表面に、強力に接着された塩化ビニル系

樹脂またはABS系樹脂の被覆層を有する美麗な被覆層付成形体を得ることができる。

この発明の方法によって得られる被覆層付成形体は、耐久性の優れた美麗な被覆層を有するポリプロピレン製の成形体であるので、家具、電気製品ケース、カバンなどのケースとして、装飾用の種々の用途に使用することができる。

【実施例】

以下、実施例および比較例を示す。以下の記載において部は、重量部を示す。

実施例1

ABS樹脂（アクリロニトリル含有率；25重量％、ブタジエン含有率；30重量％、スチレン含有率；45重量％）100部と高級アルコール（炭素数；16～18）1部とからなる樹脂組成物を使用してカレンダーロール法で成形されたABS系樹脂シート（平均厚さ；約0.5mm）の表面に、木目印刷を施し、そのシートの裏面に、プロピレン含量80モル％、エチレン含有量20モル％の非晶質共重合体に無水マレイン酸7.1％グ

ラフトされた変性された非晶質共重合体の熱トルエン溶液（濃度、20％）を塗布し乾燥して、平均厚さが約15μである接着剤層を設けた。

この接着剤層を設けたABS系樹脂製のシートを、射出成形用の金型の内面に対応できるように真空成形して、接着剤層を設けたABS系樹脂製の被覆用の予備成形体を形成した。

この予備成形体を、射出成形用の固定金型内の内面に沿って配置し、金型を閉じ、金型の内部へ約190℃、230℃に加熱された熔融状態のポリプロピレンを射出して、射出形成し、金型を冷却して、金型を開いて被覆層付成形体を取り出した。

この被覆層付成形体は、ポリプロピレン製の成形体の表面にABS系樹脂製の被覆層が一体に積層されている美しい木目模様を有するものであった。

この被覆層付成形体の一部を切り取って、ABS系樹脂製の被覆層とポリプロピレン成形体との接着力を測定したところ、剥離速度50mm/分での

剥離強度(180度)が2.3 kg/cm(溶融樹脂温度約190℃)、3.1 kg/cm(溶融樹脂温度約230℃)であった。

比較例1

実施例1の共重合体の代りに、塩化ビニル-エチレン-酢酸ビニル共重合体(塩化ビニル含有率:19%、エチレン含有率:57%、酢酸ビニル含有率:24%)のトルエンとn-ヘキサンとの混合溶媒溶液(ポリマー濃度:31重量%)を使用したほかは、実施例1と同様に実施して被覆層付成形体を得た。

この被覆層付成形体は、美しい木目模様を有する被覆層がポリプロピレン製の成形体の表面に積層されているものであり、実施例1と同様にして接着力を測定したところ、ポリプロピレン成形体とABS系樹脂製の被覆層との接着力を示す剥離強度(180度)が0.7 kg/cm(溶融樹脂温度約190℃)、1.6 kg/cm(溶融樹脂温度約230℃)であった。

実施例2

層付成形体の一例を示す断面図であり、第2図は、本発明の方法の一例である射出成形法によって、被覆層付成形体を製造している状況を概略示す断面図である。

1…被覆層付成形体、2…接着剤層、3…塩化ビニル系樹脂またはABS系樹脂製の被覆層、3'…予備成形体、4…熱可塑性樹脂製の成形体、5…固定金型、6…移動金型。

特許出願人 宇部興産株式会社

実施例1において、非晶質共重合体を塩素化した変性共重合体(塩素含有率、約25%)に代えた以外実施例1と同様に行った。剥離強度は2.8 kg/cm(溶融樹脂温度約190℃)、3.3 kg/cm(溶融樹脂温度約230℃) -

比較例2

実施例2において、変性された非晶質共重合体に変えて塩素化ポリプロピレン(塩素化率約25%)を用いた以外実施例2と同様に行った。

剥離強度は各々1.1 kg/cm(溶融樹脂温度約190℃)、2.6 kg/cm(溶融樹脂温度約230℃)であった。

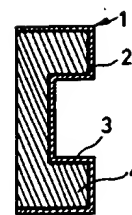
(発明の効果)

本発明は印刷性等の良好な塩化ビニル系、ABS系樹脂を表面層とし、接着層に変性非晶質プロピレン共重合体を使用することで従来技術より低温で、かつ、強力な接着力を有する積層体が得られる。

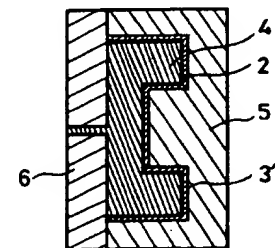
4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明の方法によって得られる被覆

- 1 --- 被覆層付成形体
- 2 --- 接着剤層
- 3 --- 塩化ビニル系樹脂またはABS系樹脂製の被覆層
- 3' --- 予備成形体
- 4 --- 熱可塑性樹脂製の成形体
- 5 --- 固定金型
- 6 --- 移動金型



第1図



第2図